

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(3)

(11)Publication number : 2004-006229

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 51/00
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-356140

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.12.2002

(72)Inventor : TAKAHASHI TAKESHI
MORIZAKI MASUHIRO
TOKUNO JUNICHI

(30)Priority

Priority number : 2001373540
2002087441Priority date : 07.12.2001
27.03.2002

Priority country : JP

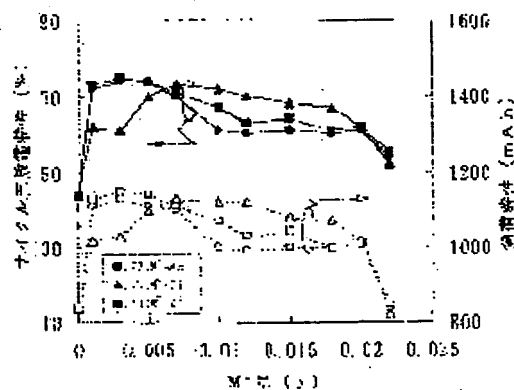
JP

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material that is superior, in particular, in load characteristics and cycle charge and discharge characteristics, and its manufacturing method.

SOLUTION: The positive electrode active material for a lithium-ion secondary battery is constructed of the general formula $\text{Li}_y\text{M}_1(1-x)\text{M}_2x\text{O}_z$ (in the formula, M1 expresses Co and/or Ni, M2 expresses one kind selected from Mn, Zr, Hf, Ce, and Pr, and x is $0 < x \leq 0.02$, y is $0.95 \leq y \leq 1.10$, z is $1.8 < z < 2.2$). Furthermore, the positive electrode active material for the lithium-ion secondary battery can be manufactured by mixing one or two or more kinds of the compounds containing at least one kind of metal element out of Co, Ni, Mn, Ti, Zr, Hf, Ce, and Pr with a lithium compound and calcinating it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 01 M 4/58

H 01 M 4/58

4 G 0 4 8

C 01 G 51/00

C 01 G 51/00

A

5 H 0 2 9

C 01 G 53/00

C 01 G 53/00

A

5 H 0 5 0

H 01 M 4/02

H 01 M 4/02

C

H 01 M 10/40

H 01 M 10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-356140 (P2002-356140)
 (22) 出願日 平成14年12月9日 (2002. 12. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-373540 (P2001-373540)
 (32) 優先日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-87441 (P2002-87441)
 (32) 優先日 平成14年3月27日 (2002. 3. 27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000226057
 日亜化学工業株式会社
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 (72) 発明者 高橋 武志
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 (72) 発明者 森崎 益弘
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 (72) 発明者 得野 順一
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 Fターム (参考) 4G048 AA04 AB01 AB06 AC06 AD03
 AE05

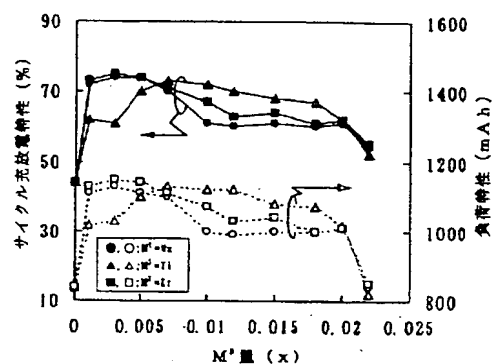
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 特に負荷特性及びサイクル充放電特性に優れた正極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、一般式 $Li_y M^1_{(1-x)} M^2_x O_z$ (式中の M^1 は Co 及び/又は Ni、 M^2 は Mn、Ti、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた少なくとも1種、 x は $0 < x \leq 0.02$ 、 y は $0.95 \leq y \leq 1.10$ 、 z は $1.8 < z < 2.2$) で表される構成とする。また本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、Co、Ni、Mn、Ti、Zr、Hf、Ce、Pr のうち少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を単独又は2種以上とリチウム化合物とを混合し、焼成することによって製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ (式中の M^1 は Co 及び/又は Ni、 M^2 は Mn、Ti、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた少なくとも1種、 x は $0 < x \leq 0.02$ 、 y は $0.95 \leq y \leq 1.10$ 、 z は $1.8 < z < 2.2$) で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項2】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ (式中の M^1 は Co 及び/又は Ni、 M^2 は Mn、Ti、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた少なくとも1種、 x は $0 < x \leq 0.02$ 、 y は $0.95 \leq y \leq 1.10$ 、 z は $1.8 < z < 2.2$) で表され、かつ硫酸根を含有することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記硫酸根が、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づくことを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記正極活物質に含有される硫酸根の濃度が、1重量%以下であることを特徴とする請求項2又は3に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項5】

前記 M^1 は Co であり、前記 M^2 は Mn と Hf、Mn と Ce、Mn と Pr、Ti と Hf、Ti と Ce、Ti と Pr、Zr と Hf、Zr と Ce、Zr と Pr、Hf と Ce、Hf と Pr よりなる金属元素の組み合わせ群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項6】

前記 M^1 は Ni であり、前記 M^2 は Mn と Zr、Mn と Hf、Mn と Ce、Mn と Pr、Ti と Hf、Ti と Ce、Ti と Pr、Zr と Hf、Zr と Ce、Zr と Pr、Hf と Ce、Hf と Pr、Ce と Pr よりなる金属元素の組み合わせ群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項7】

前記 M^1 は Co 及び Ni であり、前記 M^2 は Mn と Ce、Mn と Pr、Ti と Ce、Ti と Pr、Zr と Pr、Hf と Ce、Hf と Pr、Ce と Pr よりなる金属元素の組み合わせ群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項8】

Co、Ni、Mn、Ti、Zr、Hf、Ce、Pr のうち少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を単独又は2種以上とリチウム化合物とを混合し、焼成することによって特徴とする請求項1及至7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池の正極活物質に係り、特にサイクル充放電特性、負荷特性に優れた正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノート型パソコンに代表されるモバイル電子機器の電源として広く利用されている。また最近では電気自動車用バッテリーなど大容量の電源への応用が期待されている。

【0003】

現在、携帯電話等のモバイル電子機器は様々な機能が付与されており、これに伴い電源となるリチウムイオン二次電池は、更なる負荷特性の向上が要求されている。また電気自動車に利用する場合、5年以上の電池寿命が要求されており、リチウムイオン二次電池はサイクル充放電を改善する必要がある。更に大電流を放電する必要がある、負荷特性の更なる向上が要求されている。

【0004】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としてはコバルト酸リチウムに代表されるリチウム遷移金属複合酸化物 ($LiMO_2$ (Mは遷移金属元素)) が挙げられる。サイクル充放電特性を向上させる技術としては、 $LiCoO_2$ に Al を添加することを要件とした特開平11-7958号公報、 $Li(Co, Ni)O_2$ に Na、K、Mg、Ca、Al の少なくとも1種を添加することを要件とした特開平10-255795号公報などが報告されている。

【0005】

しかしながら上記した技術では、近年のリチウムイオン二次電池に要求されているサイクル充放電特性と負荷特性の双方を満足することはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記したように現在の種々の機能が付与されたモバイル電子機器や大容量の電源に要求されるサイクル充放電特性、負荷特性を実現する技術は、十分に確立されていないのが現状である。従って本発明の目的は上記した事情に鑑みなされたものである。すなわちサイクル充放電特性、負荷特性に優れた正極活物質を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

3

本発明者は上記した問題を解決するために鋭意検討した結果、正極活物質を構成する元素を特定し、かつ組成比を最適化することによって、上記した問題点を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明の目的は、下記(1)～(8)よりなる構成によって達成することができる。

【0009】

(1) 一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ (式中の M^1 はCo及び/又はNi、 M^2 はMn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prから選ばれた少なくとも1種、 x は $0 < x \leq 0.02$ 、 y は $0.95 \leq y \leq 1.10$ 、 $1.8 < z < 2.2$) で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0010】

(2) 一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ (式中の M^1 はCo及び/又はNi、 M^2 はMn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prから選ばれた少なくとも1種、 x は $0 < x \leq 0.02$ 、 y は $0.95 \leq y \leq 1.10$ 、 $1.8 < z < 2.2$) で表され、かつ硫酸根を含有することを特徴とする請求項(1)に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0011】

(3) 前記硫酸根が、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づくことを特徴とする請求項(2)に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0012】

(4) 前記正極活物質に含有される硫酸根の濃度が、1重量%以下であることを特徴とする請求項(2)又は(3)に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0013】

(5) 前記 M^1 はCoであり、前記 M^2 はMnとHf、MnとCe、MnとPr、TiとHf、TiとCe、TiとPr、ZrとHf、ZrとCe、ZrとPr、HfとCe、HfとPrよりなる金属元素の組み合わせ群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項(1)乃至(4)のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0014】

(6) 前記 M^1 はNiであり、前記 M^2 はMnとZr、MnとHf、MnとCe、MnとPr、TiとHf、TiとCe、TiとPr、ZrとHf、ZrとCe、ZrとPr、HfとCe、HfとPr、CeとPrよりなる金属元素の組み合わせ群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項(1)乃至(4)のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0015】

(7) 前記 M^1 はCo及びNiであり、前記 M^2 はMn

4

とCe、MnとPr、TiとCe、TiとPr、ZrとPr、HfとCe、HfとPr、CeとPrよりなる金属元素の組み合わせ群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項(1)乃至(4)のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0016】

(8) Co, Ni, Mn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prのうち少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を単独又は2種以上とリチウム化合物とを混合し、焼成することを特徴とする請求項(1)及至(7)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【0017】

すなわち本発明では前記(1)～(4)に記載した構成とすることによって、優れたサイクル充放電特性と負荷特性を実現する。

【0018】

また本発明では前記(5)～(7)に記載したように、リチウムイオン二次電池用正極活物質の構成成分である M^2 は2種の金属元素であることが好ましく、このとき相乗効果が得られ、更なるサイクル充放電特性と負荷特性の向上が可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】

次に本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質について詳細に説明する。本発明の正極活物質は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、又は $Li(Co, Ni)O_2$ で表される六方晶系の結晶を母結晶とし、Co又はNiの一部をMn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prから選ばれた少なくとも1種で表される金属元素(M^2)で置換したリチウム遷移金属複合酸化物である。

【0020】

本発明の正極活物質を表す一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において、前記 M^1 がCoのとき $LiCoO_2$ が母結晶となる。このときのサイクル充放電特性、負荷特性と、前記式中の M^2 で表される金属元素の含有量(x)との関係を図1、2に示した。前記した M^2 となる金属元素を $0 < x \leq 0.02$ 含有するとき、サイクル充放電特性及び負荷特性が向上することが分かる。本発明では図1、2に示したように、 M^2 はZr, Hf, Ce, Prが好ましく、更に好ましくはHf, Ce, Prであり、最も好ましくはHfである。正極活物質の結晶中に、Mn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prから選ばれる少なくとも1種を添加することにより、正極活物質の結晶中の酸素欠損量を減少させることになり、特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できると考えられる。

【0021】

正極活物質の結晶中の酸素欠損量は、正極活物質の製造のために高温で焼成することにより増加する。したがって本発明により、正極活物質を製造するために高温で焼

5

成する場合の酸素欠損を防止することができる。

【0022】

また、酸素欠損を防止するために、酸素雰囲気中で焼成することができる。しかし、酸素雰囲気中で焼成するには、大気雰囲気中で焼成する場合に比べて費用がかかるため量産性の面で不利益がある。また、酸素雰囲気中で焼成するとムラが生じやすく不均一な正極活物質ができる場合がある。したがって本発明により、大気雰囲気中で焼成する場合の酸素欠損を防止することができ、量産性及び均一性に優れた正極活物質を提供することができる。

【0023】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 、 $M^2 = Mn$ のとき、図1に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.01$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.005$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0024】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 、 $M^2 = Ti$ のとき、図1に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.018$ 、更に好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.015$ 、最も好ましくは $0.007 \leq x \leq 0.012$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0025】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 、 $M^2 = Zr$ のとき、図1に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.01$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.005$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0026】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 、 $M^2 = Hf$ のとき、図2に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.02$ 、更に好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.018$ 、最も好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.015$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0027】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 、 $M^2 = Ce$ のとき、図2に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0028】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 、 $M^2 = Pr$ のとき、図2に示したように、 M^2 の

6

含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0029】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において前記 M^1 が Ni のとき、 $LiNiO_2$ が母結晶となる。このときサイクル充放電特性、負荷特性と、前記 M^2 で表される金属元素の含有量 (x) との関係を図3、4に示した。前述した M^2 となる金属元素を $0 < x \leq 0.02$ 含有するとき、サイクル充放電特性及び負荷特性が向上することが分かる。本発明では図3、4に示したように、 M^2 は Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr が好ましく、更に好ましくは Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr であり、最も好ましくは Hf 、 Ce 、 Pr である。正極活物質の結晶中に、 Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr から選ばれる少なくとも1種を添加することにより、正極活物質の結晶中の酸素欠損量を減少させることになり、特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できると考えられる。

【0030】

正極活物質の結晶中の酸素欠損量は、正極活物質の製造のために高温で焼成することにより増加する。したがって本発明により、正極活物質を製造するために高温で焼成する場合の酸素欠損を防止することができる。

【0031】

また、酸素欠損を防止するために、酸素雰囲気中で焼成することができる。特に Ni は還元されやすいため酸素雰囲気中で焼成される。しかし、酸素雰囲気中で焼成するには、大気雰囲気中で焼成する場合に比べて費用がかかるため量産性の面で不利益がある。また、酸素雰囲気中で焼成するとムラが生じやすく不均一な正極活物質ができる場合がある。したがって本発明により、大気雰囲気中で焼成する場合の酸素欠損を防止することができ、量産性及び均一性に優れた正極活物質を提供することができる。

【0032】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ 、 $M^2 = Mn$ のとき、図3に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.01$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.005$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0033】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ 、 $M^2 = Ti$ のとき、図3に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.01$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.005$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0034】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ 、 $M^2 = Zr$ のとき、図3に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.018$ 、更に好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.015$ 、最も好ましくは $0.007 \leq x \leq 0.015$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0035】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ 、 $M^2 = Hf$ のとき、図4に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.001 \leq x \leq 0.02$ 、更に好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.018$ 、最も好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.015$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0036】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ 、 $M^2 = Ce$ のとき、図4に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.018$ 、更に好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.015$ 、最も好ましくは $0.005 \leq x \leq 0.012$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0037】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ 、 $M^2 = Pr$ のとき、図4に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.001 \leq x \leq 0.018$ 、更に好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.015$ 、最も好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.012$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0038】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において前記 M^1 が Co 及び Ni のとき、 $Li (Co, Ni) O_2$ が母結晶となる。このときのサイクル充放電特性、負荷特性と、前記 M^2 で表される金属元素の含有量 (x) との関係を図5、6に示した。前述した M^2 となる金属元素を $0 < x \leq 0.02$ 含有すること、サイクル充放電特性及び負荷特性が向上することが分かる。本発明では図5、6に示したように、 M^2 は Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr が好ましく、更に好ましくは Hf 、 Ce 、 Pr であり、最も好ましくは Pr である。正極活物質の結晶中に、 Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr から選ばれた少なくとも1種を添加することにより、正極活物質の結晶中の酸素欠損量を減少させることになり、特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できると考えられる。

【0039】

正極活物質の結晶中の酸素欠損量は、正極活物質の製造のために高温で焼成することにより増加する。したがって本発明により、正極活物質を製造するために高温で焼

成する場合の酸素欠損を防止することができる。

【0040】

また、酸素欠損を防止するために、酸素雰囲気で焼成することができる。特に Ni は還元されやすいため酸素雰囲気で焼成される。しかし、酸素雰囲気で焼成するには、大気雰囲気で焼成する場合に比べて費用がかかるため量産性の面で不利益がある。また、酸素雰囲気で焼成するとムラが生じやすく不均一な正極活物質ができる場合がある。したがって本発明により、大気雰囲気で焼成する場合の酸素欠損を防止することができ、量産性及び均一性に優れた正極活物質を提供することができる。

【0041】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 及び Ni 、 $M^2 = Mn$ のとき、図5に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0042】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 及び Ni 、 $M^2 = Ti$ のとき、図5に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0043】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 及び Ni 、 $M^2 = Zr$ のとき、図5に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0044】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 及び Ni 、 $M^2 = Hf$ のとき、図6に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0045】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 及び Ni 、 $M^2 = Ce$ のとき、図6に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.007$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.005$ 、最も好ましくは $0 < x \leq 0.001$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実

現できる。

【0046】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ 及び Ni 、 $M^2 = Pr$ のとき、図6に示したように、 M^2 の含有量 x は $0 < x \leq 0.02$ であり、好ましくは $0.001 \leq x \leq 0.018$ 、更に好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.015$ 、最も好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.012$ である。このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0047】

本発明ではさらに、硫酸根を含有することが好ましい。硫酸根を含有する硫酸塩を添加することで特に優れたサイクル充放電特性、負荷特性及び平均電位の向上が実現できる。硫酸塩は一般的に正極活物質よりもイオン導電性が高く、正極、負極間の Li イオンの授受を行いやすくしているためと考えられる。正極活物質の結晶中に、 Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr から選ばれる少なくとも1種を添加することとの相乗効果により、特に優れたサイクル充放電特性、負荷特性及び平均電位の向上が実現できることがわかる。

【0048】

本発明では、また正極活物質に含有される硫酸根の濃度が、1重量%以下であることが好ましい。含有量が少なすぎると効果が現れにくく、多すぎると電池特性の低下が現れるからである。硫酸根の含有量は、好ましくは硫酸根の濃度が、0.01重量%以上、0.09重量%以下、より好ましくは、硫酸根の濃度が、0.03重量%以上、0.7重量%以下、最も好ましくは、硫酸根の濃度が、0.05重量%以上、0.5重量%以下である。

【0049】

特に本発明では一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ 中の M^2 は Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr から選ばれた2種の金属元素であることが好ましい。理由は定かではないが、2種の金属元素の相乗効果により、酸素欠損量をさらに減少させることができ、図7~24に示したように、特にサイクル充放電特性と共に負荷特性が大幅に向上することが分かる。

【0050】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ のとき、図7に示したように、 M^2 として Mn と共に Hf 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0051】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ のとき、図8に示したように、 M^2 として Ti と共に Hf 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0052】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ のとき、図9に示したように、 M^2 として Zr と共に Hf 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0053】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ のとき、図10に示したように、 M^2 として Hf と共に Mn 、 Ti 、 Zr 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0054】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ のとき、図11に示したように、 M^2 として Ce と共に Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0055】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Co$ のとき、図12に示したように、 M^2 として Pr と共に Mn 、 Ti 、 Zr 、 Hf を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0056】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ のとき、図13に示したように、 M^2 として Mn と共に Zr 、 Hf 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0057】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ のとき、図14に示したように、 M^2 として Ti と共に Hf 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0058】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ のとき、図15に示したように、 M^2 として Zr と共に Mn 、 Hf 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0059】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ のとき、図16に示したように、 M^2 として Hf と共に Mn 、 Ti 、 Zr 、 Ce 、 Pr を含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0060】

一般式 $Li_y M^1 (1-x) M^2 x O_z$ において $M^1 = Ni$ のとき、図17に示したように、 M^2 として Ce と

共にMn, Ti, Zr, Hf, Prを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0061】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Ni$ のとき、図18に示したように、 M^2 としてPrと共にMn, Ti, Zr, Hf, Ceを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0062】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Co$ 及びNiのとき、図19に示したように、 M^2 としてMnと共にCe, Prを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0063】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Co$ 及びNiのとき、図20に示したように、 M^2 としてTiと共にCe, Prを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0064】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Co$ 及びNiのとき、図21に示したように、 M^2 としてZrと共にPrを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0065】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Co$ 及びNiのとき、図22に示したように、 M^2 としてHfと共にCe, Prを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0066】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Co$ 及びNiのとき、図23に示したように、 M^2 としてCeと共にMn, Ti, Hf, Prを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0067】

一般式 $Li_yM^1(1-x)M^2_xO_z$ において $M^1 = Co$ 及びNiのとき、図24に示したように、 M^2 としてPrと共にMn, Ti, Zr, Hf, Ceを含有することが好ましく、このとき特に優れたサイクル充放電特性及び負荷特性が実現できる。

【0068】

次に本発明の正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物粉末の製造方法について説明する。

【0069】

(原料混合物の作製)

原料混合物は目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。本発明ではCo及び/又はNi、Liは必須元素であり、Mn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prのうち少なくとも1種を含有する。このため本発明ではCo, Ni, Mn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prのうち少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を単独又は2種以上とリチウム化合物とを原料として使用する。

【0070】

本発明において原料となる前記リチウム化合物は特に限定されないが、例えば Li_2CO_3 , $LiOH$, $LiOH \cdot H_2O$, Li_2O , $LiCl$, $LiNO_3$, Li_2SO_4 , $LiHCO_3$, $Li(CH_3COO)$ 等が用いられる。

【0071】

前記Co, Ni, Mn, Ti, Zr, Hf, Ce, Prのうち少なくとも1種の金属元素を含有する化合物としては、焼成によって目的とする金属元素を含有する複合酸化物となる化合物、例えば水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、塩化物塩等が使用できる。本発明では複数の金属元素を使用する。原料となる金属化合物は各金属元素の化合物の混合物でも、共沈殿物のように複数の金属元素を含有する化合物でも構わない。

【0072】

また一般に融剤として使用されるホウ素化合物、リン化合物、硫黄化合物を原料となる化合物に添加し、使用しても構わない。ホウ素化合物としては B_2O_3 , H_3BO_3 が使用できる。リン化合物としてはリン酸が使用できる。硫黄化合物としては、 Li_2SO_4 , $MnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$ などが好ましく用いられる。また粒子性状を改善するために、ハロゲン元素を含む化合物も使用できる。ハロゲン元素を含む化合物としては NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , LiF , $LiCl$, $LiBr$, LiI , MnF_2 , $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2 等が使用できる。

【0073】

上記した化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合する。このとき粉末状の化合物をそのまま混合しても良く、水又は有機溶媒を用いてスラリー状として混合しても良い。スラリー状の混合物は乾燥して原料混合物とする。

【0074】

(原料混合物の焼成、粉碎)

次に上記した方法で得られる原料混合物を焼成する。焼成温度、時間、雰囲気は特に限定されず、目的に応じて適宜決定できる。焼成温度は600~1300℃が好ましく、焼成温度は1~24時間が好ましい。また焼成雰囲気は大気、酸素ガス、及び窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスと酸素ガスとの混合ガス等が使用できる。次に焼成後、らいかい乳鉢やボールミル、振動ミ

ル、ジェットミル等により粉碎し、目的とする粒度の粉体としても構わない。

【0075】

(硫酸塩の添加)

正極活物質中に硫酸塩を添加するには、あらかじめ作製しておいた正極活物質に、後から硫酸塩を添加する方法が最も簡単である。添加には、市販の混合機が使用できる。原料混合時に硫酸塩を添加し、焼成してもよい。

【0076】

添加して用いる無機あるいは有機の硫酸塩としては、無機塩では硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸リチウム、硫酸カリウム等およびこれらの水和物を用いることができる。好ましくは硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、より好ましくは硫酸リチウム、硫酸ナトリウムを用いるのがよい。有機塩では硫酸水素テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸、1-ナフチルアミン-2-スルホン酸、6-ジスルホン酸等を用いることができる。

【0077】

以上の製造方法を使用することにより、目的とするリチウムイオン二次電池用正極活物質を得ることが可能である。

【0078】

(リチウムイオン二次電池)

リチウムイオン二次電池は、従来公知のリチウムイオン二次電池において、正極活物質を本発明の正極活物質とすればよく、他の構成は特に限定されない。本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質層を備えたリチウムイオン二次電池であればよい。

【0079】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質を使用する正極は、好ましくは次のように製造される。本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤及び結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤が形成される。前記正極合剤をスラリーまたは混練物とし、アルミニウム箔等の集電体12に塗布又は担持し、プレス圧延して正極活物質層を集電体12に形成する。

【0080】

結着剤にはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドアクリル樹脂等が使用できる。

【0081】

例えば、負極活物質には金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物が使用できる。リチウム合金としては例えばLiAl合金、LiSn合金、LiPb合金などが使用できる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては例えばグラファイト、黒鉛などの炭素材料が使用できる。

【0082】

電解液としては作動電圧で変質、分解しない化合物であれば特に限定されず使用できる。溶媒として例えばジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの有機溶媒が使用でき、また前記した有機溶媒群から選ばれた2種類以上を混合して使用しても構わない。

【0083】

電解質としては例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、四フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウムなどのリチウム塩などが使用できる。上記した電解液と電解質とを混合して電解液として使用する。ここでゲル化剤などを添加し、ゲル状として使用してもよく、また吸湿性ポリマーに吸収させて使用しても構わない。更に無機系又は有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用しても構わない。

20 【0084】

更にセパレーター14としてポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が使用できる。本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質、上記した負極活物質、電解液、セパレーターを用いて定法に従いリチウムイオン二次電池とする。これにより従来達成できなかった優れた電池特性が実現できる。

【0085】

また、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の両面にそれぞれ形成することにより構成した帯状正極と、上記の負極活物質層の負極活物質層を帯状負極集電体の両面にそれぞれ形成することにより構成した帯状負極とをそれぞれ具備し、帯状正極と帯状負極とを帯状セパレータを介して積層した状態で多数回巻回することにより帯状正極と帯状負極との間に帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してリチウムイオン二次電池とすることができる。このように構成することで、製造工程が簡単であるとともに、正極活物質層および負極活物質層の割れや帯状セパレータからの剥離を生じ難く、電池容量を大きく、エネルギー密度を高くすることができる。

【0086】

リチウムイオン二次電池の形状としては、円筒型でも、コイン型でも、角型等でもよい。

【0087】

(リチウムイオン二次電池の用途)

本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池の用途は特に限定されない。例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電

子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源に用いることができる。また照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても使用することができる。

【0088】

以下、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0089】

【実施例】

原料となる化合物として酸化マンガン (Mn_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化プラセオジウム (PrO_2) のうち少なくとも1種、四酸化三コバルト (Co_3O_4) 及び/又は酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製した。大気中にて原料混合物を800～1200℃の所定の温度で焼成した。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製した。具体的な実施例として以下に示す。

【0090】

【実施例1】

原料となる化合物として酸化マンガン (Mn_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を950℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0091】

【実施例2】

原料となる化合物として酸化チタン (TiO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を950℃の所定の温度で焼

成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0092】

【実施例3】

原料となる化合物として酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を950℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0093】

【実施例4】

原料となる化合物として酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を950℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0094】

【実施例5】

原料となる化合物として酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化マンガン (Mn_2O_3)、酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を1000℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0095】

【実施例6】

原料となる化合物として酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を1000℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0096】

【実施例7】

原料となる化合物として酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を1000℃の所定の温度で

焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0097】

【実施例8】

原料となる化合物として酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化プラセオジウム (PrO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を1000℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0098】

【実施例9】

原料となる化合物として酸化マンガン (Mn_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を1000℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0099】

【実施例10】

原料となる化合物として酸化チタン (TiO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、四酸化三コバルト (Co_3O_4)、酸化ニッケル (NiO)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、を所定の組成比となるように秤量し、乾式混合し原料混合物を作製する。大気中にて原料混合物を1000℃の所定の温度で焼成する。焼成後、ライカイ機にて粉碎し、#200のふるいを通し、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末を作製する。

【0100】

得られたリチウム遷移金属複合酸化物粉末は以下の方法にて組成分析を行った。また試験電池を作製し、各評価を行った。

(組成分析)

*

*Liは炎光光度法、Coは滴定法、Ni、Mn、Ti、Zr、Hf、Ce、PrはICP発光分光分析法により測定した。

【0101】

(正極板の作製)

正極活物質である本発明のリチウム遷移金属複合酸化物粉末90重量部、導電剤として炭素粉末5重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部を含有したノルマルメチルピロリドン溶液とを混練してペーストを調製し、これを正極集電体に塗布し、乾燥して正極板とした。

【0102】

(試験用リチウムイオン二次電池の作製)

シート状に成形した正極板、負極板及びセパレーターを巻回し、金属円筒形の電池ケースに収納し、円筒形リチウムイオン二次電池を作製した。なお負極活物質に炭素材料、セパレーターに多孔性プロピレンフィルムを用い、電解液としてエチレンカーボネイト：ジエチルカーボネイト=1：1（体積比）の混合溶媒に $LiPF_6$ を1mol/lの濃度で溶解した溶液を用いた。

20 【0103】

(初期放電容量の測定)

試験電池を所定の条件でエージング充放電した。次に25℃にて電流1.6Aで4.2Vまで定電流定電圧充電後、電流1.6Aで2.75Vまで放電した。このとき得られた放電容量を初期放電容量とした。

【0104】

(負荷特性の測定)

25℃にて電流1.6Aで4.2Vまで定電流定電圧充電後、電流3.2Aで2.75Vまで放電した。このとき得られた放電容量を負荷特性とした。

30

【0105】

(サイクル充放電特性の測定)

試験電池を25℃にて電流1.6Aで4.2Vまで定電流定電圧充電後、電流1.6Aで2.75Vまで放電する充放電を300サイクル行い、300サイクル目の容量維持率(%)を下記の式(1)から求めた。

【0106】

【数1】

(300サイクル目の放電容量)

×100 (1)

(1サイクル目の放電容量)

【0107】

【実施例11】

炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四三酸化コバルト (Co_3O_4)、ジルコニア (ZrO_2)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を、 $y=1.0$ 、 $x=0.001$ にな

るように計量し(0.5重量%硫酸根含有)、乾式混合した。得られた原料混合物を950℃で12時間焼成した後、自動乳鉢で粉碎して、#200のふるいを通し、 $LiCoO_{0.999}Zr_{0.001}O_2$ を得た。

50

【実施例12】

19

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を硫酸リチウム (Li_2SO_4) とする以外は実施例 11 と同様にして LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 を得た。

【実施例 13】

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を硫酸カリウム (K_2SO_4) とする以外は実施例 11 と同様にして LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 を得た。

【実施例 14】

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を硫酸マグネシウム (MgSO_4) とする以外は実施例 11 と同様にして LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 を得た。

【実施例 15】

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を硫酸カルシウム (CaSO_4) とする以外は実施例 11 と同様にして LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 を得た。

【実施例 16】

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を硫酸ストロンチウム (SrSO_4) とする以外は実施例 11 と同様にして LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 を得た。【実施例 17】

硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を硫酸バリウム (BaSO_4) とする以外は実施例 11 と同様にして LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 を得た。

【0108】

前記各実施の形態から把握できる請求項記載以外の技術思想（発明）について、以下にその効果とともに記載する。

【0109】

層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質において、4価の元素が Co 及び/又は Ni 層の Co 及び/又は Ni と置換することにより酸素層の酸素と結合して酸素欠損を防止することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質である。4価の元素が Co 及び/又は Ni 層 1 に入ると、Co 及び/又は Ni と置換する。Co 及び/又は Ni と比べて4価の元素は酸素層 2 の酸素とより結合するため酸素欠損を防止することができる。したがって本発明によれば正極活物質の製造時に高温で焼成する場合の酸素欠損を防止することができ、大気雰囲気中で焼成する場合の酸素欠損を防止することができる。よってサイクル充放電特性、負荷特性が向上し、量産性、均一性に優れる。

【0110】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、優れたサイクル充放電特性、負荷特性を実現できた。これにより従来達成できなかった優れた電池特性のリチウムイオン二次電池を実用化することができ、種々の分野への応用が可能となる。また本発明の製造方法によって、この優れた電池特性を有する正極活

20

物質粉末を容易に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 M^1 は Co、 M^2 は Mn、Ti、Zr から選ばれた 1 種のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、 M^2 含有量 (x) との関係を示す図。

【図 2】 M^1 は Co、 M^2 は Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、 M^2 含有量 (x) との関係を示す図。

【図 3】 M^1 は Ni、 M^2 は Mn、Ti、Zr から選ばれた 1 種のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、 M^2 含有量 (x) との関係を示す図。

【図 4】 M^1 は Ni、 M^2 は Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、 M^2 含有量 (x) との関係を示す図。

【図 5】 M^1 は Co 及び Ni、 M^2 は Mn、Ti、Zr から選ばれた 1 種のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、 M^2 含有量 (x) との関係を示す図。

【図 6】 M^1 は Co 及び Ni、 M^2 は Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、 M^2 含有量 (x) との関係を示す図。

【図 7】 M^1 は Co、 M^2 は Ti、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種と Mn のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 8】 M^1 は Co、 M^2 は Mn、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種と Ti のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 9】 M^1 は Co、 M^2 は Mn、Ti、Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種と Zr のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 10】 M^1 は Co、 M^2 は Mn、Ti、Zr、Ce、Pr から選ばれた 1 種と Hf のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 11】 M^1 は Co、 M^2 は Mn、Ti、Zr、Hf、Pr から選ばれた 1 種と Ce のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 12】 M^1 は Co、 M^2 は Mn、Ti、Zr、Hf、Ce から選ばれた 1 種と Pr のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 13】 M^1 は Ni、 M^2 は Ti、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種と Mn のときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図。

【図 14】 M^1 は Ni、 M^2 は Mn、Zr、Hf、Ce、Pr から選ばれた 1 種と Ti のときのサイクル充放

電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図15】 M^1 はNi、 M^2 はMn、Ti、Hf、Ce、Prから選ばれた1種とZrのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図16】 M^1 はNi、 M^2 はMn、Ti、Zr、Ce、Prから選ばれた1種とHfのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図17】 M^1 はNi、 M^2 はMn、Ti、Zr、Hf、Prから選ばれた1種とCeのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図18】 M^1 はNi、 M^2 はMn、Ti、Zr、Hf、Ceから選ばれた1種とPrのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図19】 M^1 はCo及びNi、 M^2 はTi、Zr、Hf、Ce、Prから選ばれた1種とMnのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図20】 M^1 はCo及びNi、 M^2 はMn、Zr、Hf、Ce、Prから選ばれた1種とTiのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図21】 M^1 はCo及びNi、 M^2 はMn、Ti、Hf、Ce、Prから選ばれた1種とZrのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素

(M^2) との関係を示す図

【図22】 M^1 はCo及びNi、 M^2 はMn、Ti、Zr、Ce、Prから選ばれた1種とHfのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図23】 M^1 はCo及びNi、 M^2 はMn、Ti、Zr、Hf、Prから選ばれた1種とCeのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

10 【図24】 M^1 はCo及びNi、 M^2 はMn、Ti、Zr、Hf、Ceから選ばれた1種とPrのときのサイクル充放電特性及び負荷特性と、含有する金属元素 (M^2) との関係を示す図

【図25】層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を示す図である。

【図26】活物質の結着模式図である。

【図27】円筒型電池の断面図である。

【図28】コイン型電池の構造を示す図である。

【図29】角型電池の構造を示す図である。

【符号の説明】

1…Co及び/又はNi層

2…酸素層

3…Li層

4…結着剤

5…活物質

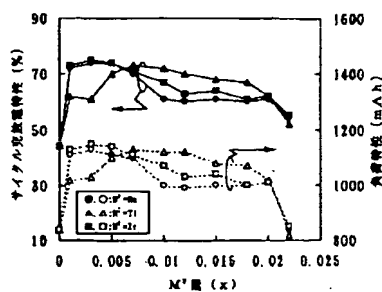
11…負極

12…集電体

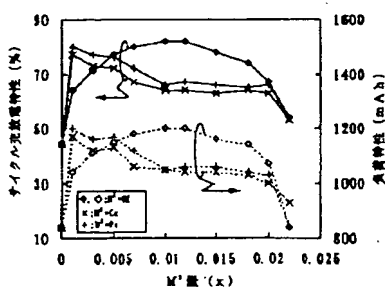
13…正極

14…セパレーター

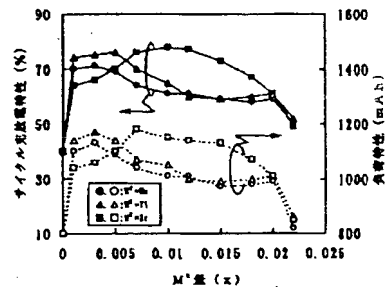
【図1】



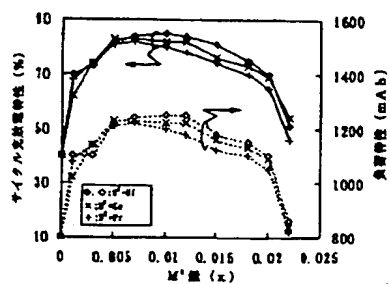
【図2】



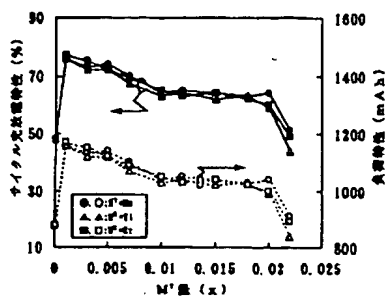
【図3】



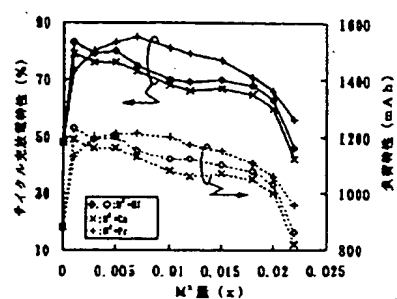
【図4】



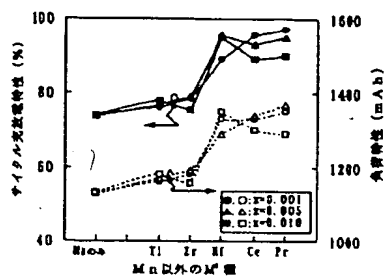
【図5】



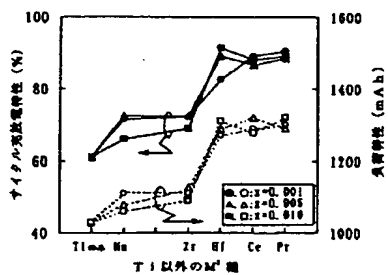
【図6】



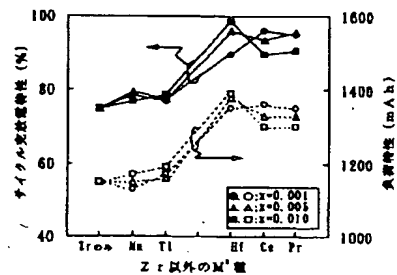
【図7】



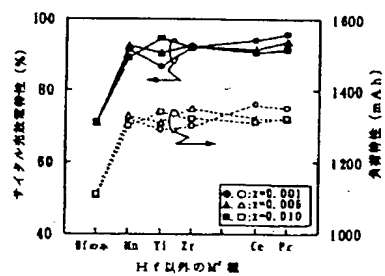
【図8】



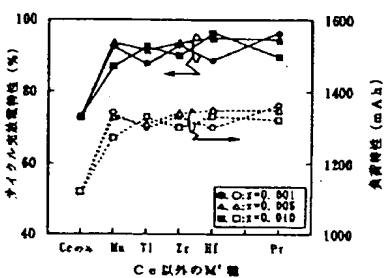
【図9】



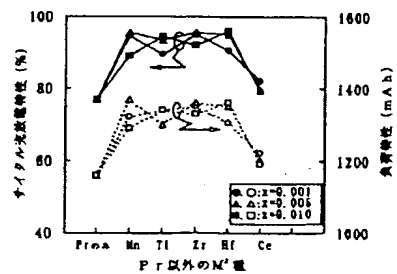
【図10】



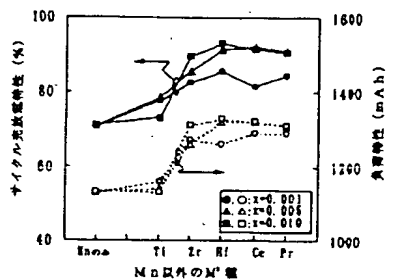
【図11】



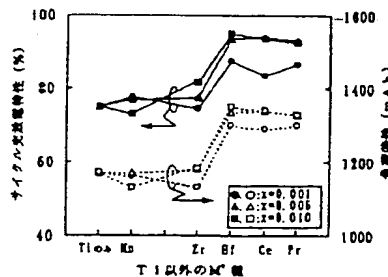
【図12】



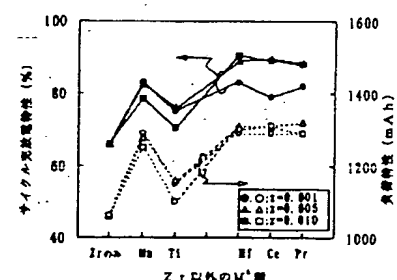
【図13】



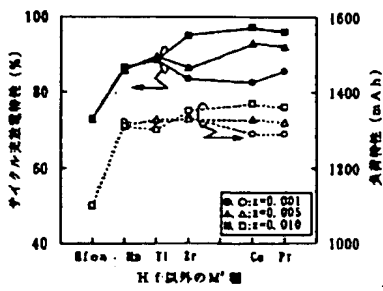
【図14】



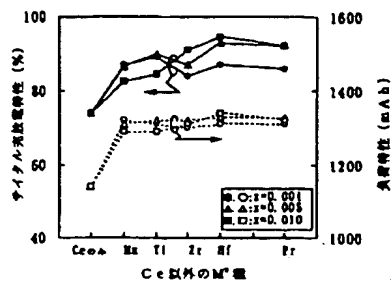
【図15】



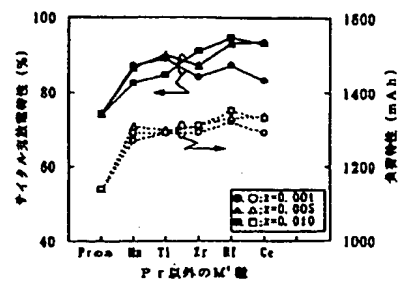
【図 16】



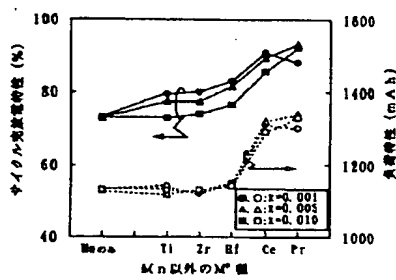
【図 17】



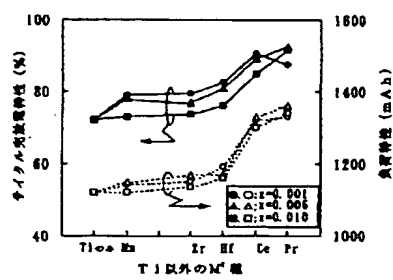
【図 18】



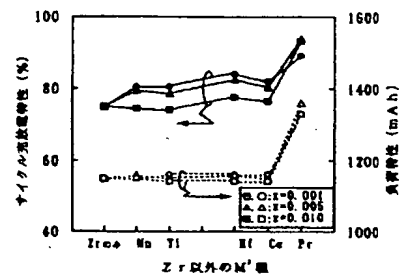
【図 19】



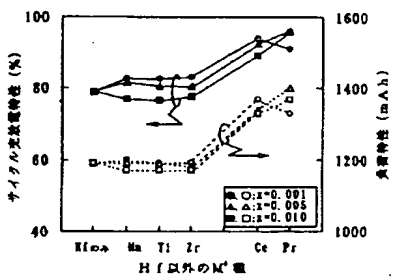
【図 20】



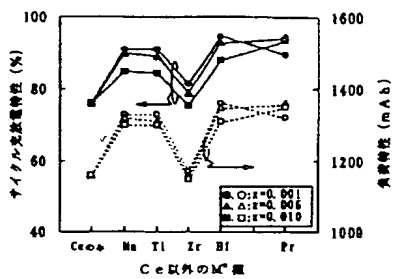
【図 21】



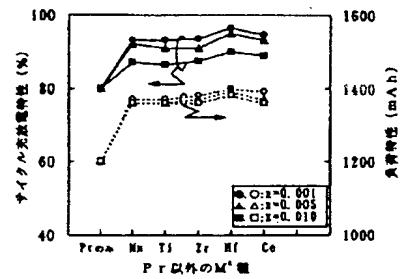
【図 22】



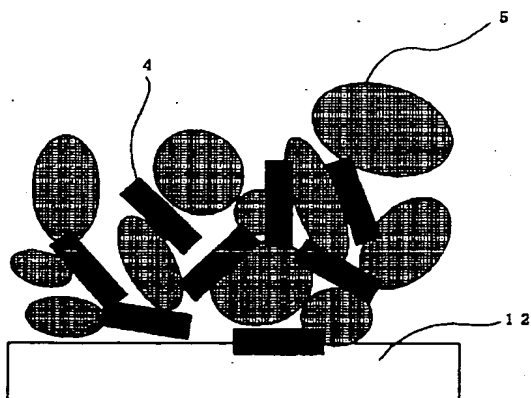
【図 23】



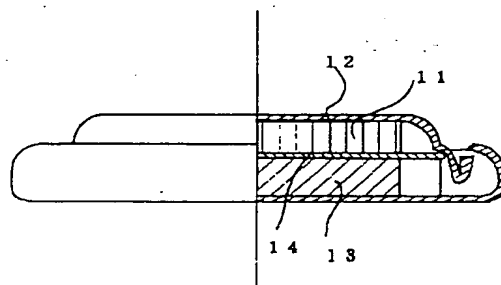
【図 24】



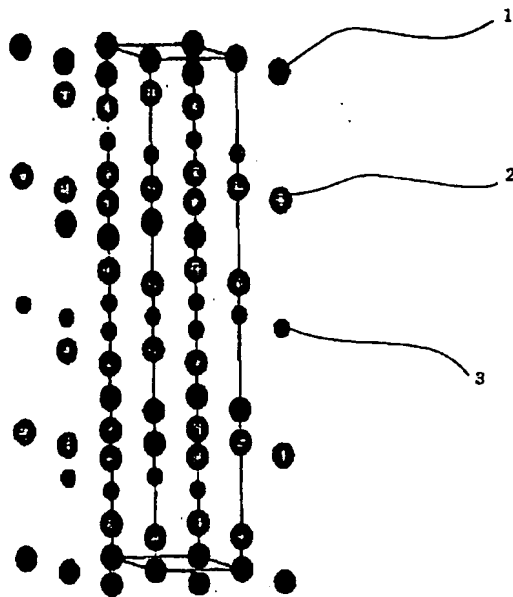
【図 26】



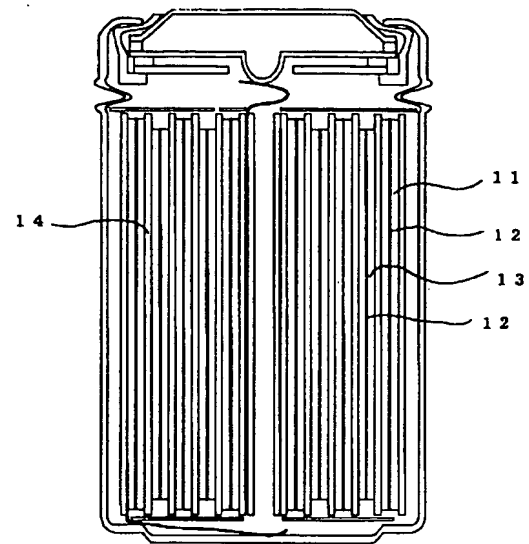
【図 28】



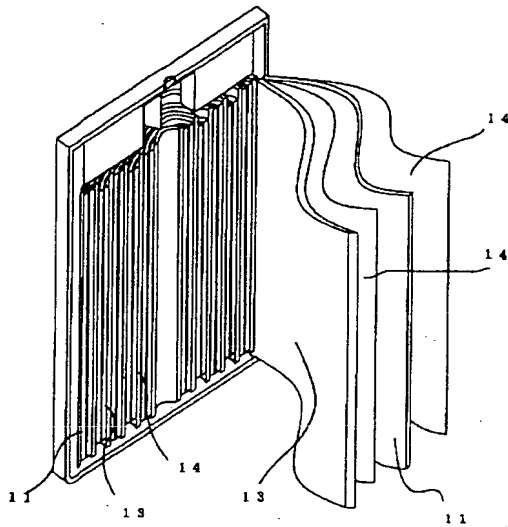
【図 25】



【図 27】



【図 29】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14 CJ02
CJ08 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CB07 FA05 GA02 GA10 HA01 HA02